

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49251

(P2001-49251A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 11/64  
11/08

識別記号  
CPM

F I  
C 0 9 K 11/64  
11/08

テマコード<sup>\*</sup> (参考)  
CPM 4 H 0 0 1  
B

審査請求 有 請求項の数 6 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-223516

(22) 出願日 平成11年8月6日 (1999.8.6)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 徐 超男

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州  
工業技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 忠彦

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州  
工業技術研究所内

(74) 指定代理人 220100014

工業技術院九州工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高輝度応力発光材料、その製造方法及びそれを用いた発光方法

(57) 【要約】

【課題】 摩擦力、せん断力、衝撃力などの機械的な外力による変形によって効果的に発光する新規な高輝度応力発光材料を提供する。

【解決手段】 非化学量論的組成を有するアルミニン酸塩の少なくとも1種からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオンや遷移金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非化学量論的組成を有するアルミニ酸塩の少なくとも1種からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン及び遷移金属イオンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料。

【請求項2】 非化学量論的組成をもつアルミニ酸塩が、アルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつこの中のアルカリ土類金属イオンの組成比を欠損させたアルカリ土類金属欠損型であって、式  $M_x A_{12} O_{3+x}$ 、 $M_x Q A_{110} O_{16+x}$ 、 $M_x^1 Q_x^2 A_{12} O_{3+x^1+x^2}$  又は  $M_x^1 Q_x^2 L A_{110} O_{16+x^1+x^2}$  (式中のM、Q及びLは、それぞれMg、Ca、Sr又はBaであり、xは0.8<x<1、x<sup>1</sup>及びx<sup>2</sup>は0.8<(x<sup>1</sup>+x<sup>2</sup>)<1を満たす数である)で表わされる化合物を主成分とするものである請求項1記載の高輝度応力発光材料。

【請求項3】 格子欠陥をもつアルミニ酸塩からなる物質が、化学量論的組成比から、アルカリ土類金属イオンが0.01~20モル%外れたものであり、かつこの物質中に、希土類金属イオン及び遷移金属イオンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオン0.01~10モル%を、発光中心の中心イオンとして含む請求項2記載の高輝度応力発光材料。

【請求項4】 アルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつアルカリ土類金属イオンが化学量論的組成比から0.01~20モル%外れたアルミニ酸塩の少なくとも1種からなる物質を調製したのち、場合により、この物質に希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を、金属原子換算で0.01~10モル%の割合で添加して、還元雰囲気下に800~1700℃の温度において焼成することを特徴とする請求項1記載の高輝度応力発光材料の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の発光材料に機械的外力を加えて、それを変形させることを特徴とする発光方法。

【請求項6】 請求項1記載の発光材料と他の無機材料又は有機材料との複合材料に機械的外力を加えて、それを変形させることを特徴とする発光方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機械的な外力を加えて生じる変形によって発光する、これまでに知られていない新規な発光材料、その製造方法及びそれを用いた発光方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、物質が外部からの刺激を与えられることによって、室温付近で可視光を発する現象は、い

わゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は、蛍光ランプなどの照明灯や、CRT (Cathode Ray Tube) いわゆるブラウン管などのディスプレイなどとして用いられている。この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力などの刺激を加えて変形させることによって強く発光する材料はほとんど知られていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによる刺激とは異なり、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力、張力などの機械的な外力による変形によって効果的に発光する、これまで知られていたものとは全く異なる種類の新規な発光材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、機械的変形によって発光する新規な発光材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、非化学量論的組成を有するアルミニ酸塩に、機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥を付与し、さらに場合により、特定の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含ませたものが、そのような性質を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、非化学量論的組成を有するアルミニ酸塩の少なくとも1種からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン及び遷移金属イオンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料、この発光材料に機械的な外力を加えて変形を生じさせることを特徴とする発光方法を提供するものである。

【0006】 また、前記発光材料は、本発明に従えば、アルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつアルカリ土類金属イオンが化学量論的組成比から0.01~20モル%外れたアルミニ酸塩の少なくとも1種からなる物質を調製したのち、場合により、この物質に希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を、金属原子換算で0.01~10モル%の割合で添加して還元雰囲気下に800~1700℃の温度において焼成することにより、製造することができる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の発光材料は、機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る

際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質に、さらに発光中心の中心イオンとして希土類金属イオンや遷移金属イオンを含ませた物質からなるものである。

【0008】上記格子欠陥をもつ物質には、本発明においては非化学量論的組成を有するアルミニン酸塩の少なくとも1種が用いられる。ここで、非化学量論的組成とは、化学量論的化学組成式から逸脱する化学組成式を有する組成のことである。

【0009】このような非化学量論的組成を有するアルミニン酸塩としては、アルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつこの中のアルカリ土類金属イオンの組成比を欠損させたアルカリ土類金属欠損型のものが好ましく、具体的には、式 $M_x A_{12} O_{3+x}$ 、 $M_x Q A_{110} O_{16+x}$ 、 $M_x^1 Q_x^2 A_{12} O_{3+x}^1 + x^2$ 又は $M_x^1 Q_x^2 L A_{110} O_{16+x}^1 + x^2$ （式中のM、Q及びLは、それぞれMg、Ca、Sr又はBaであり、xは $0.8 < x < 1$ 、 $x^1$ 及び $x^2$ は $0.8 < (x^1 + x^2) < 1$ を満たす数である）で表わされるものを主成分とするものを挙げることができる。これらの中で、 $Sr_x A_{12} O_{3+x}$ 又は $Sr_x Mg A_{110} O_{16+x}$ が適している。

【0010】欠陥濃度、すなわち、上記化合物における $(1-x)$ 又は $[1 - (x^1 + x^2)]$ の値を制御することにより、発光中心の中心イオンとして、他の金属イオンを含有させなくても、応力発光強度を著しく向上させることができる。この欠陥濃度の制御は、原料の仕込みモル比の調整と、焼成条件の制御によって達成することができる。仕込み時に、アルカリ土類金属の組成比を予め減らすことにより、該制御が容易となり、そして還元雰囲気中で焼成することにより、アルカリ土類金属欠損型アルミニン酸塩が得られる。

【0011】欠損濃度は、上記のようにアルカリ土類金属イオンの欠損により制御することができ、そして、該欠損の割合は、 $0.01 \sim 20$ モル%の範囲で選ぶのがよい。この欠損の割合が $0.01$ モル%未満では十分な発光強度が得られないし、 $20$ モル%を超えると物質の結晶構造が維持できにくくなり、発光効率が低下して実用に適さなくなる場合がある。これらの理由から、該欠損のより好ましい割合は、 $0.01 \sim 10$ モル%の範囲である。

【0012】このような物質は、機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠損を有し、それ自体、高輝度応力発光特性を有し、発光材料として用いることができる。

【0013】本発明においては、さらに発光強度を高め、高輝度化するために、発光中心の中心イオンとして、前記物質に、希土類金属イオンや遷移金属イオンを含ませることができる。ここで、希土類金属イオンの例としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、

Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどのイオンが挙げられ、遷移金属イオンの例としては、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wなどのイオンが挙げられる。

【0014】これらの金属イオンは、発光中心の中心イオンとして、1種含ませてもよいし、2種以上を組み合わせて含ませてもよいが、母体物質の結晶構造に応じて最適な発光中心の金属イオンが異なる。例えば、母体物質が $M_x A_{12} O_{3+x}$ の場合には、特にEuイオン及びCeイオンが有効であり、 $M_x Q A_{110} O_{16+x}$ の場合には、特にEuイオンが有効である。

【0015】発光中心の中心イオンとして添加する上記金属イオンの量は、 $0.01 \sim 10$ モル%の範囲で選ぶのが好ましい。この添加量が $0.01$ モル%未満では発光強度の向上効果が不十分であるし、 $10$ モル%を超えると母体物質の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下して実用に適さなくなる。これらの理由から、この金属イオンのより好ましい添加量は $0.01 \sim 8$ モル%の範囲である。

【0016】本発明の発光材料は、例えば、まず、アルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつアルカリ土類金属イオンが化学量論的組成比から $0.01 \sim 20$ モル%外れたアルミニン酸塩の少なくとも1種からなる物質を調製したのち、場合により、この物質の粉末に、希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物粉末を、金属原子換算で $0.01 \sim 10$ モル%の割合で添加して十分に混合し、還元雰囲気下に $800 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度において焼成することにより製造することができる。この際、発光特性をさらに向上させるために、ホウ酸などのフランクスを添加して、焼成することができる。

【0017】本発明の発光材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には、加える機械的な作用力が大きいほど発光強度が強くなる。したがって、発光特性を測定することによって、材料に加えられた機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料にかかる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態を可視化することも可能であるため、応力検出器、その他広い分野での応用が期待できる。

【0018】本発明の発光材料は、様々な環境下において、物理的かつ化学的に安定であり、そして、機械的な外力を加えて変形させることによって、格子欠陥又は格子欠陥と発光中心のキャリアーが励起されて、基底に戻る場合に発光する。このような本発明の発光材料は、様々な環境下においても適用することができ、例えば空気中をはじめ、真空中、還元又は酸化雰囲気中においてはもちろん、水、無機溶液、有機溶液などの各種溶液環境下においても、機械的な外力によって発光する。したが

って、様々な環境下での応力検知に有効である。

【0019】本発明の発光材料は、他の無機材料又は有機材料との複合材料とし、これに機械的外力を加えて、それを変形させることによっても発光させることができる。例えば、本発明の発光材料を樹脂やプラスチックなどの有機材料に任意の割合で混合又は埋込んで複合材料を形成し、この複合材料に機械的な外力を加えると、該発光材料が、機械的な変形によって発光する。

【0020】さらに、他の材料の表面に、本発明の発光材料を塗布することができる。該発光材料が塗布された材料に機械的な外力を加えると、材料表面の発光材料層が変形によって発光する。このような方法を用いれば、少ない発光材料で大面積の発光が得られる。

#### 【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0022】実施例

アルカリ土類金属炭酸塩と酸化アルミニウムとを、 $M_x Al_{2-x}O_3 + x$ 、 $M_x QA1_{10}O_{16+x}$ 、 $M_x^1 Q_x^2 Al_{2-x}O_{3+x}^1 + x^2$  又は $M_x^1 Q_x^2 LA1_{10}O_{16+x}^1 + x^2$  ( $M$ 、 $Q$ 及び $L$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 又は $Ba$ 、 $x$ 又は $(x^1 + x^2) = 0, 0.995, 0.99, 0.95, 0.90, 0.80$ ) の組成になるように、所定量秤量して混合したのち、まず空気中において $800^{\circ}C$ で60分間焼成したのち、還元雰囲気(5%水素含有アルゴン)中において $1300^{\circ}C$ で4時間焼成した。次いで、このようにして得られた材料を粉碎し、応力発光体の粉末材料を調製した。次に、このようにして得た粉末試料について、下記の3つの形態で発光測定を行った。

(1) 粉末試料を金型で固め、3GPaの静水圧で成形し、 $1500^{\circ}C$ で4時間焼成することによって成形ペレットを作製し、発光測定を行った。

(2) 粉末試料とエポキシ系接着剤とを、重量比1:1で混合して樹脂ペレットを作製し、発光測定を行った。

(3) 粉末試料とエポキシ系接着剤とを、重量比1:1で混合したペーストを、ステンレス鋼製ペレット表面に0.1mmの厚さに塗布し、発光測定を行った。

これらの各形態については、同様の発光傾向を示した。

【0023】図1は、 $Sr_{0.99}Al_{2}O_{3.99}$ 系の成形ペレットについて、材料試験機により1000Nの機械的作用力を加えた場合の応力発光の経時的变化を示すグラフである。1モル%のSr欠損を形成することによって、肉眼でも明確に確認できるほどの強い光を発生した。図2は、 $Sr_x Al_{2}O_{3+x}$ 系の樹脂ペレットについて、圧縮(1000N)に対する発光強度とSrの欠損濃度との関係を示すグラフである。欠損なし( $x=1$ )と比べて分かるように、Sr欠損を形成することによって、発光強度を大幅に向上させることができ

た。また、摩擦発光についても同様な傾向を示した。他の系については、上記図1及び図2と同様の傾向が得られた。

【0024】さらに、水中、エタノール中、アセトン中及び0.1モル/リットル濃度の塩酸水溶液中などの種々の環境下においても、同様の傾向が得られた。各環境下における成形ペレットの発光強度を表1に示す。さらに、発光強度を向上させるために、希土類金属イオンや遷移金属イオンを添加したもの、及び比較例としてのアルカリ土類金属が欠損していないものについての発光強度も表1に併記した。

#### 【0025】

【表1】

	発光強度(ランク)				
	空気中	水中	エタノール中	アセトン中	
実	$Eu_{0.99}Al_2O_{3.99}$	150	100	130	140
	$Sc_{0.99}Al_2O_{3.99}$	8200	8900	4600	4800
	$Ca_{0.99}Al_2O_{3.99}$	11000	7300	6800	9500
	$Sc_{0.99}Al_2O_{3.99}$	1000	650	760	930
当	$Sc_{0.99}Al_2O_{3.99}:Eu_{0.01}$	21000	15000	1800	1900
	$Sc_{0.99}Al_2O_{3.99}:Eu_{0.01}$	64000	44000	51000	57000
	$Eu_{0.99}Al_2O_{3.99}:Ca_{0.01}$	3100	2200	2700	2900
	$Ca_{0.99}Al_2O_{3.99}:Eu_{0.01}$	1100	690	860	9200
同	$Eu_{0.99}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	2000	1500	1700	1800
	$Eu_{0.99}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	40000	29000	3600	3800
	$Sc_{0.99}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	2000	1400	1700	1800
	$Eu_{0.99}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	50	38	40	45
比較	$Eu_{0.99}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}:Eu_{0.01}$	180	90	110	120
	$Sc_{0.99}Eu_{0.01}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	1700	1100	1500	1600
	$Eu_{0.99}Eu_{0.01}EuAl_1O_4:Eu_{0.01}$	6200	4200	6500	6800
	$EuAl_1O_4$	25	18	20	22
比	$EuAl_1O_4$	26	18	22	23
	$CaAl_1O_4$	21	16	19	20
	$ScEuAl_1O_4$	22	17	20	21
	$BaEuAl_1O_4$	10	8	9	9
例	$Eu_{0.99}Eu_{0.01}EuAl_1O_4$	15	10	12	13
	$Eu_{0.99}Eu_{0.01}EuAl_1O_4$	18	15	17	17

【0026】表1から分かるように、アルカリ土類金属の欠損と同時に、希土類金属イオンや遷移金属イオンを添加することにより、応力発光強度がさらに向上する。各種環境媒体の光物性(散乱係数、屈折率、吸収係数など)によって、発光強度の測定値が異なるが、いずれも空気中における場合の図1及び図2に示すものと同様な傾向が得られた。図3は $Sr_{0.99}Al_2O_{3.99}:Eu_{0.01}$ 系についての空気中及び水中における発光強度の応力依存性を示すグラフである。この図3から、発光強度は応力に依存し、荷重が増加するに伴い、発光強度も増加しており、したがって発光強度を測定することで、応力の大きさを評価できることが分かった。なお、他の物質系でも、上記図3と同様な傾向が得られた。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の発光材料は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などによる機械的な外力によって変形が生じることで、高輝度に発光する、これまでに知られていない新規な機能材料である。本発明の発光材料は、

様々な環境下においても、機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により、直接光に変化しうるため、全く新しい光素子として、種々の制御プロセスなどの広い応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

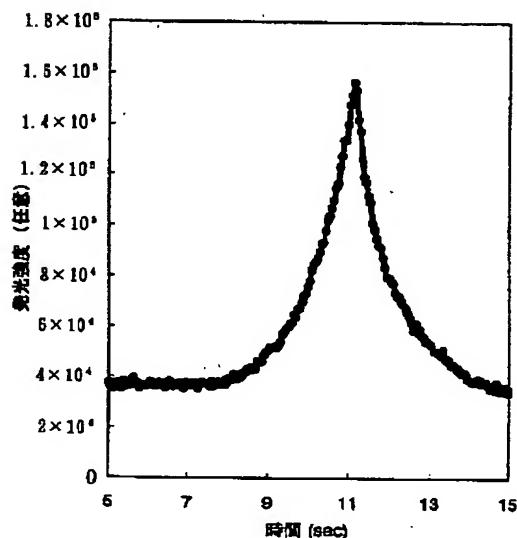
【図1】 本発明の発光材料の1つである  $\text{Sr}_{0.99} \text{Al}_2 \text{O}_{3+x}$  系について、空気中にて材料試験機により 1000 N の機械的作用力を加えた場合の応力発光

の経時的変化の1例を示すグラフ。

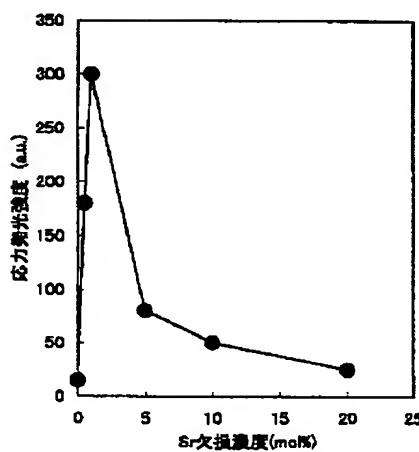
【図2】 本発明の発光材料の1つである  $\text{Sr}_{x} \text{Al}_2 \text{O}_{3+x}$  系における圧縮 (1000 N) に対する応力発光強度と  $\text{Sr}$  欠損濃度 ( $1-x$ ) との関係を示すグラフ。

【図3】 本発明の発光材料の1つである  $\text{Sr}_{0.90} \text{Al}_2 \text{O}_{3.90} : \text{Eu}_{0.01}$  系における発光強度の応力依存性を示すグラフ。

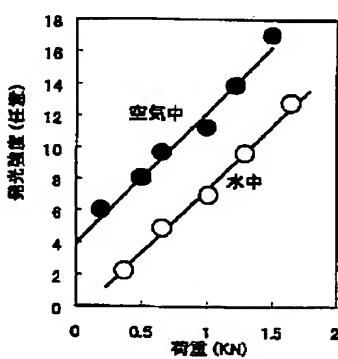
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 守人

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術研究所内

(72)発明者 野中 一洋

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術研究所内

F ターム(参考) 4H001 CA04 XA08 XA12 XA13 XA20

XA38 XA56 YA21 YA22 YA23

YA24 YA25 YA26 YA27 YA28

YA29 YA30 YA39 YA40 YA41

YA42 YA57 YA58 YA59 YA60

YA61 YA62 YA63 YA64 YA65

YA66 YA67 YA68 YA69 YA70

YA71 YA73 YA74

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049251

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

---

(51)Int.Cl. C09K 11/64  
C09K 11/08

---

(21)Application number : 11-223516 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 06.08.1999 (72)Inventor : JO YUKIO  
WATANABE TADAHIKO  
AKIYAMA MORIHITO  
NONAKA KAZUHIRO

---

## (54) HIGH LUMINANCE STRESS LIGHT-EMISSION MATERIAL, ITS PREPARATION AND LIGHT-EMITTING METHOD USING THE SAME MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high luminance light-emission materials which effectively emit light by deformation due to mechanical external forces such as frictional force, shear force, and impact force.

SOLUTION: A high luminance stress light-emitting material is a substance composed of at least one aluminite salt having a non-stoichiometric composition and having a lattice defect which emits light when the carrier having been excited by a mechanical energy returns to the ground state or a substance containing a rare earth metallic ion or a transition metallic ion as the center ion of the luminescence center in this host substance.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3511083

[Date of registration] 16.01.2004

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]